ZUR KENNTNIS DER AROMATISCHEN MERKAPTANE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

JOSEPH SCHAEFER

AUS

ATZGERSDORF b. WIEN

ACAD. LUDW. BAT. BIBL.

FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI EUGEN PARKKOIN
1911

Dekan: Referent:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt. **Prof. Dr. Gattermann.**

Dem Andenken meines
teuren Vaters

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0140

Zur Kenntnis der aromatischen Merkaptane.

Allgemeiner Teil.

I.

Anknüpfend an die Versuche von Thiele und Meissenheimer, (B. XXXIII. 675) die Cyanwasserstoff auf Chinon einwirken liessen und so zu einem Dicyanhydrochinon gelangten, versuchte Schraube (Frbg. Diss. 1908) ein Dirhodanhydrochinon darzustellen.

Er liess einmal in alkoholischer, ein andermal in wässriger schwefelsaurer Lösung Rhodankalium auf Chinon einwirken, erhielt aber nicht das erwartete Dirhodanid, sondern einen Stoff, dem er, allerdings mit Vorbehalt, folgende Formel zuspricht:

Die gefundenen Analysenwerte stimmten gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Seiner Annahme gemäss erhielt er weiterhin eine Tetraacetyl-, Tetrabenzoylverbindung und ein Tetraurethan.

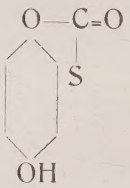
Schraube nimmt an, dass bei obiger Reaktion zunächst ein 2-Rhodan-3-oxy-hydrochinon entsteht, das durch den Einfluss von Wasser oder Schwefelsäure in das Merkaptan und Cyansäure gespalten wird.

Es scheint diese Annahme und besonders das Zustandekommen der Oxygruppe, also der Ersatz von Kernwasserstoff durch Hydroxyl sehr unwahrscheinlich.

Es wurde mir daher von Herr Prof. Gattermann die Aufgabe gestellt, die gut kristallisierbare Verbindung nochmals zu analysieren und ihre Konstitution nachzuweisen.

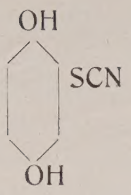
Genau nach den Vorschriften von Schraube gelangte ich zu demselben Material, dessen Schmelzpunkt wie beim Schraube'schen Stoffe bei 170° liegt. Da mir das von Schraube selbst dargestellte Material zur Verfügung stand, so konnte ich auch dieses, nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol analysieren.

Nach einer ganzen Reihe von Analysen, die mir gut übereinstimmende Werte lieferten, kam ich zu der Überzeugung, dass die von Schraube beschriebene Verbindung unmöglich die von ihm angenommene Zusammensetzung hat. Sie ist vielmehr ein Kohlensäureester des Monomerkaptohydrochinons, die somit der Formel

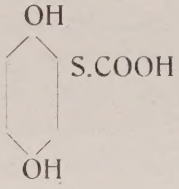


entspricht.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich wohl analog einer Reaktion von Schick (Frbg. Diss. 1906), der durch Verseifen des o-Thioanisylrhodanids einen Kohlensäureester des Dithiobrenzkatechins erhielt, folgendermassen erklären: Zunächst entsteht aus Chinon und Rhodanwasserstoff ein Rhodanhydrochinon von der Formel:



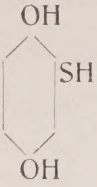
das sofort verseift wird zur Säure:



Diese liefert durch Wasserabspaltung den obigen Kohlensäureester.

Im Gegensatz zu Schraube erhielt ich keine Tetra- sondern Mono- oder Triderivate.

Bei vorsichtiger Verseifung mit verdünntem Alkali entstand ein Hydrochinonmerkaptan (Monomerkaptohydrochinon):



Nachträglich fand ich meine Annahme bestätigt durch eine Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. über Einwirkungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure auf Chinone. Nach dieser entsteht vermutlich primär ein Rhodanhydrochinon, das weiterhin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 167-

170° liefert, also der von mir gefundene Kohlensäureester zu sein scheint. Diese Verbindung geht dann bei längerem Kochen mit Salzsäure in ein Hydrochinonmerkaptan über.

Hier möchte ich noch bemerken, dass auch ich durch Erhitzen des Kohlensäureesters mit Salzsäure im Bombenrohr das Merkaptan erhielt.

Das Hydrochinonmerkaptan (Monomerkaptohydrochinon) versuchte ich nach den verschiedensten Methoden zu einem Disulfid zu oxydieren, erhielt aber keinen einheitlich kristallisierbaren Stoff.

Um zu sehen, ob die Reaktion weiterer Anwendbarkeit fähig sei, wurden unter denselben Bedingungen p-Toluchinon und α-Naphtochinon der Einwirkung von Rhodanwasserstoff ausgesetzt.

Während das Toluchinon noch einen Kohlensäureester lieferte, entstand beim Naphtochinon sofort das betreffende Merkaptan.

Im Gegensatz zum Benzochinon, bei dem die Reaktion glatt mit guter Ausbeute verläuft, ist das Toluchinon schon viel schwieriger zu behandeln. Nur mit grosser Mühe gelang es mir, das Naphtochinon der Reaktion zu unterwerfen.

II.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit Merkaptanen der Anthrachinonreihe, wobei die folgende von Gattermann aufgefundene Reaktion Verwendung fand. Letzterer hat die verschiedensten Merkaptane des Anthrachinons dadurch gewonnen, dass er Diazorhodanide werkochte, wobei, ohne dass ein Katalysator wie Kupferrhodanür oder molekulares Kupfer erforderlich war, in glatter Reaktion unter Abspaltung von Stickstoff ein Kernrhodanid sich bildete. Er fand ferner, dass

diese Rhodanide sich zu Merkaptanen aufspalten lassen, wenn man sie mit alkoholischen Kali kurz erhitzt.

Die so gewonnenen Merkaptane sind Wollfarbstoffe, welche bei niederen Temperaturen als Merkaptane auf die Faser gehen und durch Alkalien oder Seifen wieder herunter gezogen werden können. Erhitzt man jedoch beim Färben zum Sieden, so gehen die Merkaptane in Disulfide über, welche nun gegen Alkali beständig sind.

Mir wurde zunächst die Aufgabe gestellt, aus 1-Amino-8-Oxy-Anthrachinon das 1-Rhodan-8-Oxy-Anthrachinon sowie daraus das 1-Merkapto-8-Oxy-Anthrachinon (Monothiochrysazin) nebst Derivaten darzustellen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Das Merkaptan geht als Disulfid auf die Wolle und liefert trotz der beiden OH-Gruppen seifenechte Ausfärbungen.

Schliesslich wurde mir noch die Aufgabe gestellt, 1-Amino-2-Brom-4-Nitro-Anthrachinon zu reducieren und aus dem so gewonnenen 1-4-Diamido-2-Brom-Anthrachinon nach obiger Reaktion Rhodanid und Merkaptan darzustellen.

Als ich zu diesem Zwecke jene Verbindung mit Schwefelnatrium erhitzte, erhielt ich eine intensiv blau gefärbte Lösung, aus der sich kein Diamin abschied. Die nähere Untersuchung ergab, dass nicht nur eine Reduktion der Nitrogruppe sondern überdies ein Ersatz des Bromatoms durch SH eingetreten war. Ich hatte somit auf einem neuen Wege das erste Diamidomerkaptan erhalten, von dem mehrere Derivate dargestellt wurden. Wie zu erwarten war, geht es auch als Disulfid auf die Wolle und färbt diese rein blau, während bei den bislang dargestellten Monoaminomerkaptanen die Vertiefung nur bis zum violett fortgeschritten war.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon.

Nach den Angaben von Schraube wurde nach zwei verschiedenen Methoden verfahren, die gleich gute Ausbeute lieferten. Von mir wurde im Gegensatz zu Schraube die Behandlung in wässriger Lösung bevorzugt, da einmal die Reaktion schneller von statten geht und ferner das Auftreten eines Nebenproduktes, das weiter unten beschrieben wird, vermieden wurde.

10 g Benzochinon wurden in einem Kolben mit 150 ccm verdünnter Schwefelsäure und einer wässrigen Lösung von 9 g Rhodankalium etwa 20-30 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die anfänglich rote Mischung entfärbte sich bald und wurde heiss von dem gebildeten dunklen Harz abfiltriert. Aus dem Filtrat fielen sofort schmutzig gelbe Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Benzol löslich sind. Sie wurden am vorteilhaftesten aus Benzol umkristallisiert und hatten den von Schraube angegebenen Schmelzpunkt von 170°.

Nach dem zweiten Verfahren wurden in einer dickwandigen Pulverflasche 10 g Benzochinon mit 9 g Rhodankalium in 150 ccm Alkohol gelöst. Eine abgekühlte Mischung von 14 ccm conc. Schwefelsäure und

14 ccm Alkohol wurde unter Eiskühlung zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch blutrot färbte. Die gut verschlossene Flasche wurde in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Lösung hellgelb wurde, was rund eine Stunde in Anspruch nahm. Aus dem vom gebildeten Kaliumsulfat abfiltrierten Filtrat schieden sich nach dem Abdampfen eines Teils des Alkohols weisse Blättchen ab. Erst nach längerem Eindampfen des Alkohols konnte von diesen Blättchen abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt werden, wobei die gleichen Nadeln ausfielen wie beim ersten Verfahren, die auch aus Benzol umkristallisiert bei 170° schmolzen.

Es sei noch bemerkt, dass auch bei dieser Reaktion und zwar beim Ausfällen des Kohlensäureesters mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ein dunkles Harz entstand. Aus diesem konnte, wie auch aus dem bei der ersten Methode erhaltenen Harz, mit Alkali eine geringe Menge des weiter unten beschriebenen Merkaptans gewonnen werden.

Die eben erwähnten weissen Blättchen konnten aus Alkohol umkristallisiert werden, ergaben aber keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Da die Blättchen sehr rein aussahen, wurden mehrere Analysen gemacht, die jedoch keine übereinstimmenden Werte gaben. Der Schwefelgehalt schwankte zwischen 23,80% bis 25,00%, während die Werte für Stickstoff zwischen 12,72% und 17,59% lagen.

Das nach den beiden obigen Verfahren erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 170° wurde zuerst nach den Schraube'schen Angaben aus Wasser umkristallisiert und ergab bei der Analyse keine einheitlichen Werte, aber doch solche, die von den von Schraube angegebenen bedeutend abwichen. Erst als ich die Verbindung aus Benzol umkristallisierte, erhielt ich übereinstim-

mende Analysenresultate, die auf einen Kohlensäureester des Monomerkaptohydrochinons hindeuteten.

Analyse:

C- und H- Bestimmung

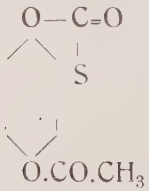
0,1745 g gaben 0,3191 g CO_2 und 0,0386 g H_2O

S-Bestimmung

0,1269 g gaben 0,1788 g $BaSO_4$

	Berechnet für: C_7 H_4 O_3 S (Mol.- Gew. 168,10)	Gefunden:
C	49,97%	49,87%
H	2,39%	2,47%
S	19,08%	19,35%.

Acetylverbindung.



Nach Schraube wurden 5 g Kohlensäureester mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers konnte der Rückstand aus

Alkohol umkristallisiert werden. Es wurden so lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 94° erhalten.

Analyse:.

C- und H- Bestimmung

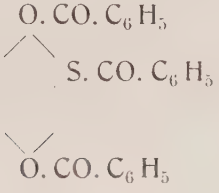
0,1109 g gaben 0,2079 g CO_2 und 0,0305 g H_2O

S- Bestimmung

0,1082 g gaben 0,1225 g Ba SO_4

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_9 H_6 O_4 S$ (Mol.- Gew. 210,12)	
C	51,40%	51,11%
H	2,88%	3,07%
S	15,27%	15,54%.

Benzoylverbindung.



Auch diese wurde genau nach den Angaben von Schraube dargestellt. 2 g Kohlensäureester wurden mit einem Überschuss an Benzoylchlorid versetzt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Nach gelindem Erwärmen schied sich ein braunes Öl ab, das beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab erstarrte. Die Masse konnte aus Alkohol umkristallisiert werden und bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 109°.

Eine bessere Ausbeute wurde erzielt bei Anwendung von Pyridin an Stelle der Natronlauge.

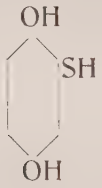
Analyse:

C-, H- und S- Bestimmung.

0,1130 g gaben 0,2957 g CO_2, 0,0444 g H_2O und 0,0605 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
C_{27} H_{18} O_5 S	(Mol.-Gew. 454,21)	
C	71,33%	71,37%
H	3,99%	4,39%
S	7,06%	7,35%.

Monomerkaptohydrochinon.



In einem kleinen Kolben, der mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr versehen war, wurde unter ständigem Durchleiten von Leuchtgas verdünnte Natronlauge erhitzt. Durch einen Trichter wurden 5 g fein pulverisierter Kohlensäureester hineingeschüttet. Die anfänglich grünlich braune Lösung hellte sich nach kurzem Sieden auf und konnte dann schnell in einen Kolben, der mit Leuchtgas angefüllt war, filtriert werden. Beim sofortigen Ansäuern mit conc. Salzsäure entfärbte sich die Lösung vollends und nahm eine milchige Trübung an. Hierbei entstand eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die Lösung wurde ausgeäthert und der Aether verdampft. Der zurückbleibende gelbe Rückstand löste sich zum Teil in heissem Benzol auf und lieferte lange, gelblich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112°.

Bei einem anderen Versuche wurde 1 g Kohlensäureester mit conc. Salzsäure 5 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Es schied sich ein dunkles Pulver ab, das abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wurde. Nach diesem Verfahren war die Ausbeute gering und das Rohprodukt schlecht zu reinigen.

Das Merkaptan reagiert sauer und ist in Wasser und Alkohol löslich. In Alkali zersetzt es sich unter starker Braunfärbung.

Analyse:

0,0802 g gaben 0,1496 g CO_2 und 0,0302 g H_2O

S- Bestimmung.

0,1144 g gaben 0,1857 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_6O_2S$ (Mol.- Gew. 142,12)		
C	50,66%	50,87%
H	4,25%	4,21%
S	22,56%	22,30%.

Molekulargewichtsbestimmung.

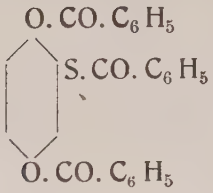
Die Analyse war keineswegs geeignet, zu entscheiden, ob der vorliegende Stoff ein Merkaptan oder das entsprechende Disulfid ist, das fast die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzt. Es wurde deshalb eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode ausgeführt.

In 31,64g Eisessig wurden 0,1177 g Substanz gelöst. Es zeigte sich eine Depression von 0,104°.

Gefundenes Mol.- Gew.	139,1
Berechnet für Merkaptan	142,12
„ „ Disulfid	282

Die Molekulargewichtsbestimmung sprach somit sehr gut für das Merkaptan.

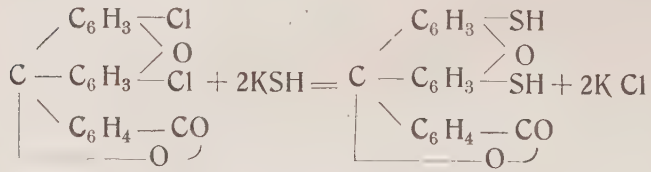
Benzoylverbindung des Merkaptans.



Es wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung der Benzoylverbindung aus dem Kohlensäureester. Ich erhielt hier dieselben weissen Nadeln, die auch bei 109° schmolzen. Die Analyse bestätigte die Richtigkeit obiger Formel.

Kondensation des Merkaptans mit Phtalsäureanhydrid zu einem Thiophtaleïn.

Gattermann gelangte (B. 32,1127) zu einem Thiophtaleïn, in dem er auf Fluoresceïnchlorid Kaliumsulfhydrat einwirken liess nach der Formel:



Hier wurde der Versuch gemacht, von einem mehrwertigen Phenol, das bereits Schwefel enthält, ausgehend, die Kondensation mit Phtalsäureanhydrid vorzunehmen,

was auch sehr leicht gelang. 0,5 g Merkaptan wurden mit 0,4 g Phtalsäureanhydrid und 0,15 g Chlorzink in einem Reagensglas geschmolzen, bis die Masse erstarrte. Diese wurde mit Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Thiophtaleïn mit Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung des Farbstoffes wurde dieser mehrmals mit Alkohol gekocht, wobei die Beimengungen in Lösung gingen, abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Der Farbstoff hat eine fast schwarze Farbe, löst sich in Alkali mit tief violetter Färbung und wird beim Ansäuern weinrot.

Analyse:

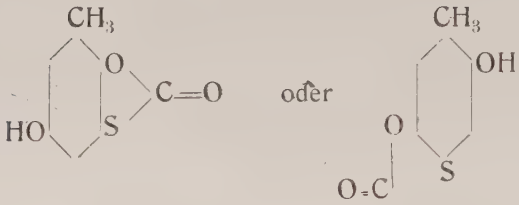
S- Bestimmung.

0,0544 g gaben 0,0649 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{12}O_5S_2$ (Mol.- Gew. 396,12)	
S 16,27%	16,32%. —

Es wurden sowohl der Kohlensäureester als auch das Merkaptan noch einer Reihe von Reaktionen unterworfen, doch konnte kein positives Resultat erzielt werden. Vor allem wurde, wie bereits erwähnt, versucht, ein Disulfid darzustellen. Bei der Oxydation des Merkaptans mit Luft, Ferricyankalium oder Chromsäure entstand jedesmal ein braunes Pulver, das, obwohl es kristallinisches Gefüge zeigte, nicht rein zu gewinnen war. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhielt ich sowohl aus dem Kohlensäureester wie auch aus dem Merkaptan gelbrote Nadeln, die an der Luft zerfielen. Nach der qualitativen Analyse war Stickstoff zugegen.

Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf o-Toluchinon.



Es wurde genau so verfahren wie beim Benzochinon. Auch war der Reaktionsverlauf der gleiche. Nach Beendigung desselben fielen aus dem Filtrat nach längerem Stehen weisse Nadeln aus. Sie konnten aus Benzol rein erhalten werden, F. P. 142°.

Nachdem die weissen Nadeln abfiltriert waren, wurde das Filtrat ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers konnte der Rückstand aus Benzol umkristallisiert werden und lieferte Kristalle, die bei 123° schmolzen. Es hatte sich somit neben dem Kohlensäureester noch zu etwa 25-30% Hydrotoluchinon gebildet, dessen Schmelzpunkt bei 123° liegt, was auch durch eine Analyse bestätigt wurde.

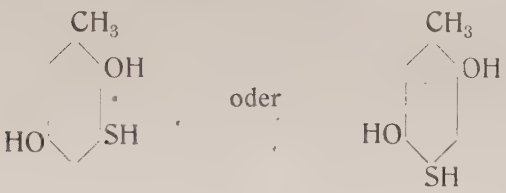
Analyse des Kohlensäureesters. F. P. 142°.

C-, H- und S- Bestimmung:

0,1413 g gaben 0,2745 g CO_2, 0,0432 g H_2O und 0,1779 g $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_8 H_6 O_3 S$ (Mol.- Gew. 182,12)		
C	52,71%	52,97%
H	3,32%	3,42%
S	17,61%	17,30%.

Merkaptan des Toluhydrochinons.



3 g Kohlensäureester wurden mit Natronlauge in einer Leuchtgasatmosphäre gekocht. Die anfangs dunkle Färbung hellte sich auf. Nach dem schnellen Filtrieren wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei auch hier unter Schefelwasserstoffentwicklung eine milchige Trübung entstand. Nach dem Ausäthern der Flüssigkeit und Verdampfen des Aethers verblieb auch hier wie beim Hydrochinonmerkaptan eine gelbe zähe Masse, die zum Teil in heissem Benzol löslich war. Aus dem Benzol kristallisierten schmutzig weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 168-170°.

Diese Verbindung verhielt sich gegen Oxydationsmittel genau so wie das Merkaptan des Hydrochinons, sodass ihr wohl mit ziemlicher Sicherheit obige Formel zugesprochen werden darf. Einheitliche Analysenresultate konnten nicht erzielt werden.

Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf α-Naphtochinon.

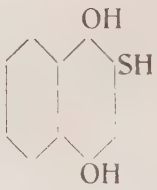
Endlich wurden noch Versuche mit Naphtochinon angestellt. Eine langwierige Arbeit war es bereits, das α-Naphtochinon in genügenden Mengen darzustellen, das nach den verschiedensten Verfahren in sehr geringer Ausbeute erhältlich war. Als Ausgangsmaterial wurde das α-Naphtolorange (Benzolsulfoazo-α-Naphtolkalium) benutzt. Dieses wurde nach Seidel (B. 25,423) auf

Amidonaphtol verarbeitet, das nach den Angaben (A. 286, 70) von Zincke mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat zu Naphtochinon oxydiert wurde.

Naphtochinon wurde nach den beim Benzochinon angegebenen Verfahren in alkoholischer Lösung mit Rhodankalium behandelt. Nach etwa einer Stunde wurde vom Kaliumsulfat abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Erst nach teilweisem Verdampfen des Alkohols schied sich aus der wässrigen Lösung ein brauner, flockiger Niederschlag ab, der in Eisessig und Alkohol löslich war.

Beim Verkochen des Naphtochinons mit Rhodankalium in wässriger Lösung fiel sofort der braune Niederschlag aus, der zum Teil aus Hydronaphtochinon bestand. Wenn das braune Pulver auch nicht weiter untersucht werden konnte, so scheint doch die Annahme sehr wahrscheinlich, dass in ihm das Merkaptan des Naphtochinons vorliegt. So wurde z. B. das braune Pulver durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt vielmehr derselbe braune Niederschlag aus.

Das Merkaptan entspricht also wahrscheinlich der Formel:



Wie bereits in der Einleitung erwähnt, verliess ich auf Anraten des Herrn Prof. Gattermann diese Versuche, da die erzielten Resultate nicht der darauf verwandten Zeit entsprachen.

II.

Im folgenden sind nun eine Reihe von Versuchen geschildert, denen Anthrachinonmerkaptane zu Grunde liegen.

Sämtliche Ausgangsprodukte wurden mir durch freundliche Vermittelung des Herrn Prof. Gattermann von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. zu Elberfeld zur Verfügung gestellt.

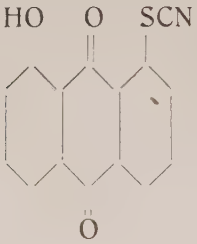
1-Amino-8-Oxy-Anthrachinon.

Das 1-Amino-8-Oxy-Anthrachinon erhielt ich in reinem Zustand. Es bildet rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 230°.

Analyse:
N- Bestimmung.
0,1304 g Substanz gaben 6,6 ccm N bei 15°
und 759 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{14} H_9 O_3 N (Mol.- Gew. 239,08)	
N 5,86%	5,89%

1-Rhodan-8-Oxy-Anthrachinon.



5 g 1-Amino-8-Oxy-Anthrachinon wurden in möglichst wenig conc. Schwefelsäure unter Umrühren gelöst und mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure in der Kälte diazotiert. Nach 1 Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei das Diazosulfat sich in gelben Kristallen abschied. Diese wurden schnell an der Saugpumpe abfiltriert, ohne daß mit Wasser nachgewaschen wurde. Nachdem das Diazosulfat in Wasser von Zimmertemperatur gelöst war, wurde durch ein Faltenfilter abfiltriert, wobei ein geringer Rückstand verblieb. Mit einem Überschuss von Rhodankalium konnte das Diazorhodanid erhalten werden, wobei die Lösung dunkler gefärbt wurde und nach wenigen Minuten das Diazorhodanid in rötlich gelben Flocken sich abschied. Unter häufigem Umrühren wurde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung das Kernrhodanid in gelben Flocken bildete.

Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung konnte das Rhodanid abgesaugt und mit heissem Wasser nachgewaschen werden. Die Ausbeute betrug 75-80% der Theorie.

Das Rhodanid ist löslich in Nitrobenzol, Eisessig und Pyridin. Um es rein zu erhalten, wurde es zuerst aus Pyridin und dann aus Eisessig umkristallisiert. Es bildet schöne hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 250°.

Analyse:

C- und H- Bestimmung.

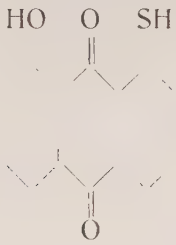
0,1004 g gaben 0,2368 g CO_2 und 0,0270 g H_2O

S- Bestimmung:

0,0838 g gaben 0,0682 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
C	64,03%	64,34%
H	2,51%	3,00%
S	11,41%	11,18%.

8-Oxy-1-Anthrachinonmerkaptan (Monothiochrysazin).



Zur Verseifung des 1-Rhodan-8-Oxy-Anthrachinons durch alkoholisches Kali zum Merkaptan wurde 1 g Rhodanid mit wenig Alkohol zu einem feinen Brei verrieben uud mit 10 ccm einer 10% igen alkoholischen Kalilösung verkocht. Beim Sieden trat ein Farbenumschlag in violett ein, wobei das gebildete Kalisalz des Merkaptans völlig in Lösung ging. Nach Zusatz von heissem Wasser wurde an der Saugpumpe vom unzersetzten Rhodanid und etwa schon gebildeten Disulfid abfiltriert. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fiel das freie Merkaptan in gelben Flocken aus.

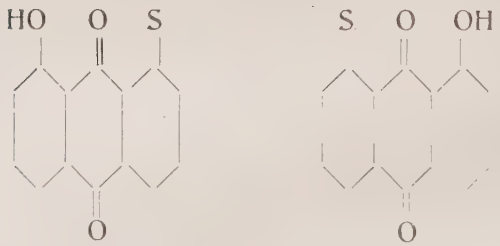
Mit dieser Merkaptanlösung wurden verschiedene

Färbeversuche ausgeführt. In die angesäuerte Lösung des freien Merkaptans wurde mit gut genetzter Wolle eingegangen und langsam bis zum Sieden erhitzt, wobei fast alles Merkaptan auf die Faser zog und die Flotte zum Schluss eine fast klare ungefärbte Lösung bildete. Die Wolle war nach dem Auswaschen und Trocknen gleichmässig intensiv gelb gefärbt.

Ferner wurde noch Wolle gefärbt, die einmal mit Thonerde, ein zweitesmal mit Chromsalz gebeizt war. Bei der Thonerdebeize zog das Merkaptan in grünlich gelber Farbe auf, während die chromgebeizte Wolle nach dem Auskochen in der Merkaptanlösung schön rotbraun gefärbt war.

Es wurden zu jeder Ausfärbung 5% Farbstoff angewandt.

Disulfid.



Das Rhodanid wurde wie oben mit alkoholischem Kali verseift. Die filtrierte alkalische Merkaptanlösung wurde unter Durchleiten von Luft mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die violette Farbe der Lösung in rot umschlug. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel das Disulfid aus. Das beste Resultat und die beste Ausbeute wurde durch Oxydation mit Ferricyankalium erhalten. Das Filtrat wurde mit einem Überschuss einer

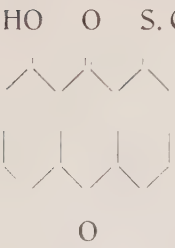
wässrigen Ferricyankaliumlösung versetzt und geschüttelt. Sogleich trat der Farbenumschlag ein, und das Disulfid konnte nach dem Ansäuern abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Aus wenig Nitrobenzol kristallisierte es in orange gelben Körnchen aus, die bei 209° schmolzen.

Analyse:

0,1120 g gaben 0,0999 g $BaCO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{28}H_{14}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 510,25)	
S 12,57%	12,26%.

Methyläther.



Das Rhodanid wurde nach der Verseifung zum Merkaptan mit der theoretisch berechneten Menge Jodmethyl kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung eine rotbraune Farbe annahm. Auf Zusatz von Wasser fiel bereits eine geringe Menge des Aethers aus, dessen vollständige Abscheidung erst beim Ansäuern mit Salzsäure eintrat. Aus Eisessig wurde er in rotbraunen Nadeln kristallisiert erhalten, deren Schmelzpunkt in 198° lag.

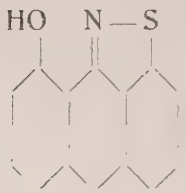
Analyse:

S- Bestimmung.

0,1271 g gaben 0,1109 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{10}O_3S$ (Mol.- Gew. 270,15)	
S 11,87%	11,99%.

Thiazol.



O

1 g Rhodanid wurde mit 15 ccm conc. Ammoniak im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 140-150° erhitzt. Nach dem Erkalten waren die Wände des Rohrs mit langen schwarzen Nadeln bedeckt, die abgesaugt und mit Wasser und etwas Alkohol ausgewaschen wurden. Aus Pyridin wurde das Thiazol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Nach längerm Stehen fielen lange braune, etwas violett schimmernde Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 254° liegt.

Die Ausbeute war quantitativ.

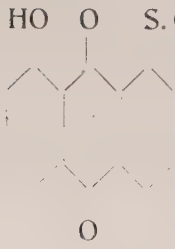
Analyse:

S- Bestimmung.

0.1301 g gaben 0,1212 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_7O_2SN$ (Mol.- Gew. 253,14)	
S 12,67%	12,80%.

Thioglykolsäure.



2 g Rhodanid wurden wie oben zum Merkaptan gespalten und in eine Saugflasche filtriert, in der sich die berechnete Menge Monochloressigsäure, in alkoholischem Kali gelöst, befand. Das Gemisch wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben gut durchgeschüttelt und einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis Farbenumschlag in rot eintrat. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die Thioglykolsäure in gelben Kristallen aus. Durch mehrfaches Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure wurde ein ziemlich reines Produkt erhalten. Aus Nitrobenzol konnten rotgelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 265° erhalten werden.

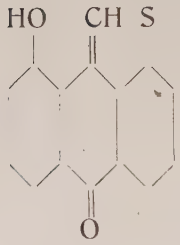
Analyse:

S- Bestimmung.

0,1277 g gaben 0,0951 g $BaSO_4$

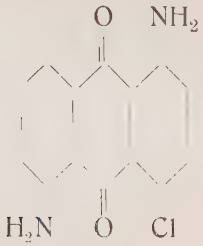
Berechnet für:	Gefunden:
C_{16} H_{10} O_5 S (Mol.- Gew. 314,15)	
S 10,21%	10,23%.

Thiophen.



1 g Thioglykohlsäure wurde mit 15 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Bombenrohr etwa 4 Stunden auf 130-140° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Teil des Thiophens ausgeschieden. Auf Zusatz von Wasser fiel es vollends aus. Aus Alkohol oder Pyridin konnte es als feines hellgelbes Pulver erhalten werden, das jedoch keinen einheitlichen Schmelzpunkt lieferte und nicht analysenrein darzustellen war.

1,5-Diamino-4-Chlor-Anthrachinon.



1,5-Diamino-4-Chlor-Anthrachinon kristallisiert aus Eisessig oder Nitrobenzol in grünlich roten Nadeln vom Schmelzpunkt 270°.

Analyse:

N-Bestimmung.
0,1144 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Cl- Bestimmung.
0,1510 g gaben 0,0779 g Ag Cl

Berechnet für:		Gefunden:
N	10,28%	10,43%
Cl	13,01%	12,85%.

Darstellung des Rhodanids.

Das 1,5 Diamino-4-Chlor-Anthrachinon konnte sowohl in conc. schwefelsaurer als auch in wässriger Lösung diazotiert werden. Die Diazosulfatlösung war rot gefärbt. Auf Zusatz von Rhodankalium fiel sofort das etwas heller gefärbte Diazorhodanid aus, das sich bereits in der Kälte unter starker Stickstoffentwicklung in das Kernrhodanid umsetzte. Um eine allzu stürmische N-Entwicklung zu vermeiden, war es am vorteilhaftesten, die Diazosulfatlösung zu einer wässrigen Rhodankaliumlösung langsam fliessen zu lassen. Das Rohprodukt, das ich in guter Ausbeute erhielt, konnte aus Pyridin und aus Nitrobenzol umkristallisiert werden. Aus letzterem kamen schöne rotbraune bis rot gefärbte Nadeln heraus, die unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussahen. Der Schmelzpunkt lag über 330°.

Weder qualitativ noch quantitativ konnte Chlor nachgewiesen werden. Die Kohlenstoff,- Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen schienen für ein Trirhodanid zu sprechen, während der Schwefelgehalt um 3-4% zu gering ausfiel und zwischen 21,28% nud 23,20% schwankte.

Da diese Resultate nicht mit Bestimmtheit auf ein Trirhodanid hinweisen, so glaubte ich aus Derivaten auf das Rhodanid Rückschlüsse ziehen zu können.

Nach den bereits beim 1-Rhodan-8-Oxy-Anthrachinon geschilderten Methoden wurde ein Methyläther, eine Thioglykolsäure und ein Thiazol dargestellt.

Den Methyläther erhielt ich in roten Nadeln, die bei 224° schmolzen. Eine Schwefelanalyse ergab auch hier 2% Schwefel zu wenig.

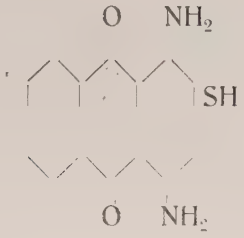
Die Thioglykolsäure bildete rote Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 180-200° lag.

Das Thiazol wurde in langen schwarzen Nadeln erhalten, die nicht umkristallisiert werden konnten. Im Vakuum sublimierten geringe Spuren von gelben Nadeln über. Bemerkenswert ist, dass das Thiazol sich nicht verseifen liess, wohl aber diazotiert werden konnte. Es scheint also eine Aminogruppe zu enthalten, die jedoch möglicherweise beim Erhitzen des Rhodanids mit conc. Ammoniak sich gebildet hat.

Erwähnen möchte ich noch, dass ich das 1,4,5-Triamino-Anthrachinon in gleicher Weise diazotiert habe wie das 1,5-Diamino-4-Chlor-Anthrachinon, jedoch ein anderes Rhodanid erhielt, das sich in allen Lösungsmitteln mit weinroter Farbe löste und ein fast schwarzes Pulver bildete, während das oben beschriebene Rhodanid intensiv braun gefärbte Lösungen lieferte.

Zum Schlusse seien noch kurz die Versuche erwähnt, die mit dem 1-Amino-2-Brom-4-Nitro-Anthrachinon angestellt wurden. Das Ausgangsprodukt wird in einer späteren Abhandlung aus dem hiesigen Universitätslaboratorium von Attwell beschrieben werden.

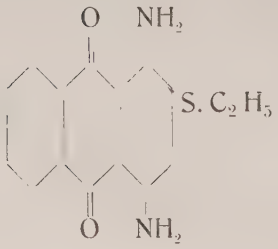
1,4-Diamino-2-Anthrachinonmerkaptan.



2 g 1-Amino-2-Brom-4-Nitro-Anthrachinon wurden in Pyridin gelöst und die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, wobei das Ausgangsmaterial in feiner Verteilung ausfiel. Nach dem Absaugen wurde es mit 10 g Schwefelnatrium und 150 ccm Alkohol am Rückflusskühler gekocht. In kurzer Zeit wurde die hellrot gefärbte Lösung intensiv violett gefärbt. Nach etwa 20 Minuten wurde durch ein Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei das freie Merkaptan in dunkel blauen Flocken ausfiel. Es wurde abgesaugt, mit heissem Wasser gewaschen, um das überschüssige Schwefelnatrium zu entfernen, und wieder in wenig Alkali gelöst. Mit Essigsäure wurde das Merkaptan wieder ausgefällt.

In diese Lösung wurde mit gut genetzter Wolle eingegangen und langsam bis zum Kochen erhitzt. Nach 2 stündigen Kochen wurde die Wolle mit heissem Wasser ausgewaschen und in einer stark verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung gekocht. Hierbei ging noch ein ganz geringer Teil des Farbstoffes in die Lösung. Die Wolle war nach nochmaligem Waschen und Trocknen intensiv rein blau gefärbt.

Aethyläther.



Die nach obigem Verfahren erhaltene alkoholische Merkaptanlösung wurde mit einem Überschuss von Aethylbromid versetzt und unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Nach wenigen Minuten fiel bereits der Aethyläther in langen, filzigen, rotbraunen Nadeln aus, deren Ausfällung erst nach Verdampfung des Alkohols vollständig war. Nach dem Absaugen und Auswaschen konnte der Aethyläther aus einer möglichst verdünnten Eisessiglösung in schönen glänzenden Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 158° lag.

Analyse:

S- Bestimmung.

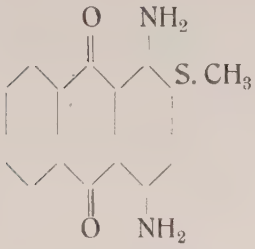
0,0742 g gaben 0,0596 g Ba SO_4

N- Bestimmung.

0,1057 g gaben 9,0 ccm N bei 21,5° und 750 mm Druck.

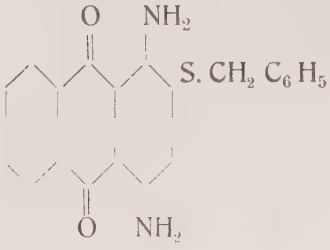
Berechnet für:		Gefunden:
C_{16} H_{14} O_2 S N_2	(Mol.- Gew. 298,20)	
S	11,01%	11,03%
N	9,40%	9,49%.

Methyläther.



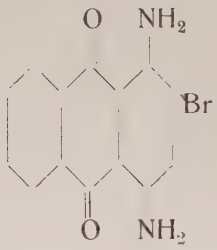
Ein Teil der alkalischen Merkaptanlösung wurde mit einem Überschuss von Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach kurzer Zeit der Methyläther ausfiel. Aus verdünntem Eisessig liess er sich in feinen kristallinischen Körnchen von violetter Farbe erhalten. F. P. 229°.

Benzyläther.



Die alkalische Merkaptanlösung wurde mit Benzylchlorid versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Erst nach dem Verdampfen des Alkohols fiel der Aether in blauen Nadeln aus, die aus verdünntem Eisessig, Alkohol oder Pyridin umkristallisiert werden konnten.

1,4-Diamino-2-Brom-Anthrachinon.



1 g 1-Amino-2-Brom-4-Nitro-Anthrachinon wurde in feiner Suspension mtt 5 g Schwefelnatrium in wässriger Lösung kurze Zeit verkocht. Die sich bildende Klumpen mussten mit einem Glasstab zerkleinert werden. Nach etwa 20-30 Minuten konnte, nachdem alles rote Ausgangsmaterial entweder als violettes Merkaptansalz in Lösung gegangen oder in das feste violette 1,4-Diamido-2-Brom-Anthrachinon umgewandelt war, abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Das Diamino-Brom-Anthrachinon wurde in verdünntem Eisessig gelöst. Erst nach mehrtägigem Stehen kamen kleine Kristalle aus der Lösung, die bei 227° schmolzen.

Analyse:

N- Bestimmung.

0,0972 g gaben 7,8 ccm N bei 19,5° und 744,5 mm Druck.

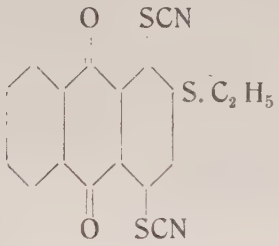
Br- Bestimmung.

0,1132 g gaben 0,0668 g Ag Br

Berechnet für:		Gefunden:
C_{14} H_9 O_2 N_2 Br (Mol.- Gew. 317,01)		
N	8,84%	8,96%
Br	25,21%	25,11%.

Durch Kochen des 1-4-Diamino-2-Brom-Anthrachinon in alkoholischem Schwefelnatrium entstand in kurzer Zeit das oben beschriebene 1,4-Diamino-2-Anthrachinonmerkaptan, das mit Bromäthyl in den vorhin erwähnten Aethyläther übergeführt werden konnte.

Dirhodanid des Aethyläthers.



Der Aethyläther wurde in conc. Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Die Diazolösung wurde nach 3—4 stündigem Rühren auf Eis gegossen und mit Wasser verdünnt. Die braungelbe Lösung wurde beim Verkochen mit Rhodankalium rot gefärbt, wobei das Dirhodanid in roten Nadeln ausfiel, die in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol löslich sind.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich es nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für sein Wohlwollen und Interesse, das er mir während meiner Studienzeit in Freiburg i. B. entgegen gebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.